

B 1

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
13. JUNI 1955

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 928 896

KLASSE 12i GRUPPE 20

F 8664 IV b / 12i

Dr. Roderich Graf, Frankfurt/M.-Höchst
ist als Erfinder genannt worden

Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft
vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt/M.-Höchst

Verfahren zur Herstellung Stickstoff enthaltender chlorierter
Schwefelverbindungen

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 25. März 1952 an

Patentanmeldung bekanntgemacht am 18. November 1954

Patenterteilung bekanntgemacht am 18. Mai 1955

Es wurde gefunden, daß man Stickstoff und Schwefel enthaltende Verbindungen erhält, wenn man Schwefeltrioxyd oder Schwefeltrioxyd enthaltende Gemische mit Chlorcyan umsetzt. Die dabei entstehenden Verbindungen entsprechen in ihrer Zusammensetzung der Formel CO_3NSCl bzw. $\text{CO}_6\text{NS}_2\text{Cl}$. Welche dieser Verbindungen man erhält, hängt von den angewandten Reaktionsbedingungen ab.

Man gelangt zu der Verbindung CO_6NClS_2 , wenn man beispielsweise in überschüssiges Chlorcyan bei niedriger Temperatur, vorzugsweise zwischen 0 und -10° , unter Rühren und Kühlung geschmolzenes Schwefeltrioxyd einfließen läßt. Die Vereinigung erfolgt praktisch augenblicklich, und man erhält die Verbindung CO_6NClS_2 nach Vertreiben des überschüssigen Chlorcans in nahezu

quantitativer Ausbeute. Die neue Verbindung läßt sich durch Destillation unter verminderem Druck in reiner Form erhalten.

Zur Herstellung des Produktes der Zusammensetzung CO_3NClS bringt man Chlorcyan und Schwefeltrioxyd im Molverhältnis 1:1 bei Temperaturen zwischen 100° und 200° , vorzugsweise zwischen 130 und 150° , zur Umsetzung. Man erhält die gleiche Verbindung, wenn man das vorerwähnte Produkt der Zusammensetzung CO_6NClS_2 mit Chlorcyan im Molverhältnis 1:1 bei Temperaturen über 100° , vorzugsweise zwischen 120 und 140° , zur Umsetzung bringt. Auch bei der Umsetzung von Chlorcyan und Schwefeltrioxyd in der Kälte entsteht diese Verbindung in geringer Menge.

Man kann Schwefeltrioxyd in Form einer der drei bekannten Modifikationen in festem Aggregat-

zustande oder zweckmäßig in geschmolzenem Zustand anwenden. Man kann Schwefeltrioxyd aber auch beispielsweise aus Oleum in das Umsetzungsgemisch eindestillieren oder verdünnt mit einem indifferenten Gas gasförmig einleiten.

Chlorcyan wendet man in verflüssigtem Zustand an. Bei Temperaturen unter -6° kann man es aber auch in kristallisierter Form anwenden oder bei erhöhter Temperatur als Gas zur Umsetzung bringen.

Man nimmt die Umsetzungen im allgemeinen bei gewöhnlichem Druck vor. Man kann aber auch beispielsweise zur Herstellung der Verbindung CO_3NClS die Komponenten Schwefeltrioxyd und Chlorcyan unter Druck und bei erhöhter Temperatur zur Umsetzung bringen. Statt mit den reinen Komponenten kann man die Umsetzung auch mit den in indifferenten Lösungsmitteln gelösten Komponenten vornehmen. Als Lösungsmittel kann man zweckmäßig überschüssiges Chlorcyan verwenden. Man kann die Verfahrensprodukte auch in kontinuierlichem Verfahren herstellen.

Die Produkte des beanspruchten Verfahrens sind außerordentlich reaktionsfähig und können mit den verschiedensten anorganischen und organischen Stoffklassen zur Umsetzung gebracht werden. Sie können als Zwischenprodukte, beispielsweise zur Herstellung von Textilhilfsmitteln, Schädlingsbekämpfungsmitteln, pharmazeutischen Produkten u. dgl., dienen oder in vielen Fällen mit Vorteil bei bekannten Herstellungsverfahren an Stelle anderer bisher gebräuchlicher Hilfsprodukte; beispielsweise als Kondensationsmittel, eingesetzt werden.

Beispiel 1

In 65 Gewichtsteile flüssigen Chlorcyans läßt man unter Rühren und Kühlung bei -5° 80 Gewichtsteile flüssigen Schwefeltrioxyds im Laufe einer Stunde einfließen. Man entfernt den Überschuß von Chlorcyan und gewisse Mengen der Verbindung CO_3NClS durch Erwärmen unter verminderter Druck und destilliert den Rückstand im Vakuum. Bei 12 Torr gehen bei 67 bis 68° 85 Gewichtsteile einer farblosen Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,792 bei 20° über. Die erhaltene Verbindung entspricht der Zusammensetzung CO_6NClS_2 . Sie reagiert außerordentlich heftig mit Wasser und liefert dabei ein äquimolekulares Gemisch von Schwefelsäure, Chlorwasserstoff, Kohlendioxyd und Amidosulfosäure. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck zersetzt sich die Verbindung unter Abspaltung von SO_3 und unter Bildung der Verbindung CO_3NClS .

Beispiel 2

Man erhitzt 211,5 Gewichtsteile des nach Beispiel 1 erhältlichen Produktes der Formel

CO_6NClS_2 auf 120 bis 130° und führt 61,5 Gewichtsteile Chlorcyan gasförmig oder flüssig zu. Dabei setzt sich die Verbindung CO_6NClS_2 mit dem zugeführten Chlorcyan restlos unter Bildung der leichter flüchtigen neuen Verbindung CO_3NClS um, die laufend überdestilliert. Man erhält 280 Gewichtsteile eines farblosen Destillats vom Siedepunkt 106 bis 107° bei 760 Torr. Die Verbindung vom spezifischen Gewicht 1,626 bei 20° siedet bei 94 Torr bei 52° und zerstellt sich mit Wasser heftig unter Bildung äquimolekularer Mengen von Chlorwasserstoff, Kohlendioxyd und Amidosulfosäure. Die beschriebene Umsetzung ist sowohl in offenem als auch in geschlossenem Reaktionsgefäß technisch leicht durchführbar. Es ist zweckmäßig, gegebenenfalls mit einem Überschuß von Chlorcyan zu arbeiten, der durch Rektifikation des Reaktionsgemisches wiedergewonnen werden kann.

Beispiel 3

Man bringt in einem auf 130 bis 150° erhitzten Reaktionsgefäß, das mit einer Rektifiziersäule verbunden ist, einen Strom von Chlorcyan und flüssigem Schwefeltrioxyd zur Umsetzung und dosiert beide Reaktionspartner ständig im Molverhältnis 1:1. Man erhält so in kontinuierlichem Verfahren am Kolonnenkopf laufend das Produkt der Zusammensetzung CO_3NClS in sehr reiner Form und quantitativer Ausbeute.

Den gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung erhältlichen Produkten dürfte folgende Konstitution zukommen: Die Verbindung der Formel CO_3NClS ist durch Kondensation von 1 Mol SO_3 und 1 Mol ClCN entstanden und dürfte N-Carbonylsulfaminsäurechlorid der Formel $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{SO}_3\text{Cl}$ darstellen. Das Produkt der Formel CO_6NClS_2 ist durch Kondensation von 2 Mol SO_3 und 1 Mol ClCN entstanden und dürfte die nachstehende Zusammensetzung besitzen: $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{SO}_2\text{Cl}$.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung Stickstoff enthaltender chlorierter Schwefelverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man Schwefeltrioxyd oder Schwefeltrioxyd enthaltende Gemische mit Chlorcyan umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Kondensationsprodukt aus 2 Mol Schwefeltrioxyd und 1 Mol Chlorcyan bei Temperaturen über 100° mit Chlorcyan umsetzt.

Angezogene Druckschriften:
Französische Patentschrift Nr. 916 706;
britische Patentschrift Nr. 647 316.

German Patent No. 928 896

Method for producing chlorinated sulfur compounds containing nitrogen

It is known that compounds containing nitrogen and sulfur are obtained when sulfur trioxide or a mixture containing sulfur trioxide reacts with cyanogen chloride. The compounds thus obtained correspond in their composition to the formula CO_3NSCl or $\text{CO}_6\text{NCl}_2\text{S}_2$. Which of those compounds is obtained depends on the applied reaction condition.

The compound $\text{CO}_6\text{NS}_2\text{Cl}$ is obtained when, for example, molten sulfur trioxide flows into excess cyanogen chloride at a relatively low temperature, preferably between 0 and -10°, while being stirred and cooled. The combination occurs practically instantly, and the compound $\text{CO}_6\text{NCl}_2\text{S}_2$ is obtained in a substantially quantitative yield after the excess cyanogen chloride is removed. The new compound can be obtained in a pure form through distillation under reduced pressure.

In order to produce the products of composition CO_3NClS , cyanogen chloride and sulfur trioxide react with each other in the molar ratio 1:1 at a temperature of between 100 and 200°, preferably between 130 and 150°. The same compound is obtained when the above-mentioned product of composition $\text{CO}_6\text{NCl}_2\text{S}_2$ reacts with cyanogen chloride in the molar ratio 1:1 at a temperature above 100°, preferably between 120 and 140°. Also, the compound in a smaller quantity is obtained when cyanogen chloride and sulfur trioxide react with each other at a low temperature.

Sulfur trioxide can be applied in the form of one of three known modifications in the state of solid aggregation or suitably in a molten state. Sulfur trioxide can also be distilled from, for example, oleum into the reaction mixture. Alternatively, sulfur trioxide can also be obtained by reacting, for example, oleum into the reaction mixture in

a gas form while being diluted with an inert gas.

Cyanogen chloride is used in a liquidized state. However, cyanogen chloride can be used in a crystallized form at a temperature under -6°. Also, cyanogen chloride can react as a gas at an increased temperature.

The reactions are performed generally under normal pressure. It is also possible to make, for example, the components sulfur trioxide and cyanogen chloride react with each other under pressure and at an increased temperature, thereby producing the compound CO₃NClS. The reaction can also be performed with the use of the components dissolved in an inert solvent instead of using the pure components. Excess cyanogen chloride can be suitably used as a solvent. It is also possible to produce the products by this method in a continuous process.

The products according to the claimed method are highly reactive and can react with various types of inorganic and organic materials. Those products may serve as intermediates for, for example, producing textile auxiliaries, pesticides, pharmaceutical products, and the like. Further, in many cases, they can be advantageously used, for example, as condensation agents in known producing processes instead of other conventional auxiliary agents.

Example 1

80 parts by weight of liquid sulfur trioxide are mixed into 65 parts by weight of liquid cyanogen chloride while being stirred and cooled to -5° over the course of one hour. The excess of cyanogen chloride and certain amounts of the compound CO₃NClS are removed while being heated under reduced pressure. Then, the rest is distilled in a vacuum. 85 parts by weight of a colorless liquid having the specific weight 1,792 at 67 to 68° are distilled at 20° and 12 Torr. The compound

thus obtained corresponds to the composition CO_6NClS_2 . This compound reacts extraordinarily actively with water and then yields an equimolar mixture of sulfuric acid, hydrogen chloride, carbon dioxide and amidosulfuric acid. The composition decomposes when heated under normal pressure while SO_3 is eliminated and the compound CO_3NClS is formed.

Example 2

211.5 parts by weight of products of the formula CO_6NClS_2 obtained according to Example 1 are heated to 120 to 130°, and 61.5 parts by weight of cyanogen chloride are applied in a gas form or in a liquid form. Then, the compound CO_6NClS_2 completely reacts with the added cyanogen chloride while the new liquid compound CO_3NClS of lighter weight is formed, which is continuously distilled. Then, 280 parts by weight of colorless distillate having a boiling point of 106 to 107° at 760 Torr are obtained. The compound of specific weight 1,626 at 20° boils at 94 Torr and 52° and decomposes actively with water while equimolar amounts of hydrogen chloride, carbon dioxide, and amidosulfuric acid are formed. The above-mentioned reaction can be technically easily performed not only in an open reaction container but also in a closed reaction container.

It is suitable to work with an excess of cyanogen chloride if it exists, which can be obtained again by rectifying the reaction mixture.

Example 3

A flow of cyanogen chloride and liquid sulfur trioxide is brought into a reaction container so that they react with each other, the reaction container being heated to 130 to 150° and connected to a

rectifying column.. The doses of both reactants are such that they always stay in the molar ratio 1:1. In this way, the product of the composition CO₃NCls in a very pure form and quantitative yield is continuously obtained in continuous process at the column head.

The following constitution may be suitable for the products obtained according to the method of the present invention: the compound of the formula CO₃NCls is obtained by condensation of 1 mole SO₃ and 1 mole ClCN, and may be N-carbonyl surfamin acid chloride of the formula O=C=N-SO₂Cl. The product of the formula CO₆NCls₂ is obtained through condensation of 2 moles SO₃ and 1 mole ClCN and may have the following composition: O=C=N-SO₂-O-SO₂Cl.

CLAIMS:

1. Method for producing chlorinated sulfur compounds containing nitrogen, characterized in that sulfur trioxide or a mixture containing sulfur trioxide reacts with cyanogen chloride.
2. Method according to claim 1, characterized in that the condensation product comprising 2 moles sulfur trioxide and 1 mole cyanogen chloride reacts with cyanogen chloride at a temperature above 100°.